

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-341575

(P2002-341575A)

(43) 公開日 平成14年11月27日 (2002. 11. 27)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
G 0 3 G 5/147	5 0 2	G 0 3 G 5/147	5 0 2 2 H 0 6 8
5/05	1 0 1	5/05	1 0 1 2 H 0 7 7
5/07	1 0 3	5/07	1 0 3 2 H 2 0 0
15/02	1 0 1	15/02	1 0 1
15/08	5 0 7	15/08	5 0 7 L

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2001-146668(P2001-146668)

(22) 出願日 平成13年5月16日(2001. 5. 16)

(71) 出願人 000005496

富士ゼロックス株式会社

東京都港区赤坂二丁目17番22号

(72) 発明者 八百 健二

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(72) 発明者 吉野 進

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(74) 代理人 100088155

弁理士 長谷川 芳樹 (外1名)

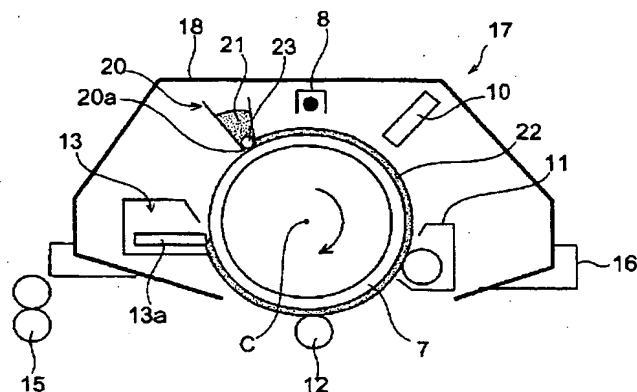
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】 画像上の欠陥を十分に防止することができる画像形成方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 本発明は、三次元架橋した珪素樹脂を含有し且つ電荷輸送性を有する最表面層を備えた電子写真感光体7を用いる画像形成方法であって、最表面層上に被覆物質21を供給し最表面層の幅全体にわたって被覆層22を形成し、被覆層22を帯電させ、露光して静電潜像を形成し、静電潜像を可視化し、可視化された像を被転写媒体19に転写し、被覆層22を除去する。この場合、最表面層上に被覆層22が形成されるため、帯電に際して放電生成物等は被覆層22に付着し、放電生成物等と水酸基などの官能基との反応が抑制される。被覆層22に付着した放電生成物等は被覆層22を除去することで簡単に除去される。また、最表面層は大きい機械的強度を有するため、その磨耗が著しく低減される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 三次元架橋した珪素樹脂を含有し且つ電荷輸送性を有する最表面層を備えた電子写真感光体を用いて画像を形成する画像形成方法であって、前記最表面層上に被覆物質を供給し、前記最表面層の幅全体にわたって被覆層を形成する被覆層形成工程と、前記被覆層を帯電させる帯電工程と、前記被覆層を経て前記最表面層に露光して静電潜像を形成する露光工程と、前記静電潜像を可視化する現像工程と、可視化された像を被転写媒体に転写する転写工程と、前記被覆層の少なくとも一部を除去する除去工程と、を含むことを特徴とする画像形成方法。

【請求項2】 前記帯電工程において、前記被覆層を接触帯電装置を用いて帯電させることを特徴とする請求項1に記載の画像形成方法。

【請求項3】 前記現像工程において、前記被覆物質を含有するトナーを用いて前記静電潜像を可視化することを特徴とする請求項1又は2に記載の画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、複写機、レーザープリンター等における画像形成方法に係り、より詳細には電子写真感光体を用いた画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、電子写真感光体については、感度、その繰り返し安定性、電子写真特性の点で優れていることから、感光層を電荷発生層と電荷輸送層とに分離した、いわゆる機能分離型と呼ばれる構造が考案され実用化されている。このような構成の電子写真感光体は、基本的には、電荷発生物質を結着樹脂中に分散あるいは溶解させた電荷発生層と、電荷輸送材を結着樹脂中に分散あるいは溶解させた電荷輸送層の2層を備えるものである。ここで、電荷輸送層は、多くの場合、正孔輸送材を含有し、その結着樹脂としてポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリスチレン樹脂等の熱可塑性樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂を含有している。このため、電荷輸送層の表面を、コロナ帯電あるいはローラー帯電等により負に帯電させる場合に、感光体表面での放電に伴う電氣的な衝撃により感光体表面が大きく磨耗することが問題となっている。

【0003】このような問題に関して次のような様々な検討が行われている。即ち例えば特開平1-161279号公報に記載されているように、電子写真装置に電子写真感光体の研磨装置を設け、その研磨装置を、感光体表面の研磨量が1~1.5 μm /1万コピーとなるように使用し、表面の汚染物質を除去する方法、特開平6-75384号公報に記載されているように、感光体周辺のオゾン濃度が5ppm~50ppmで、かつ磨耗量が

300Å/1000回転以下となるように使用する方
法、あるいは、特開平7-311470号公報に記載されているように、クリーニングブレードの感光体への圧接力を特定の値とし、クリーニングプロセスにおける磨耗がクリーニング回数10000回当たり0.05~1.0 μm となるように使用し、かつトナー中に数平均ドメイン径が0.1~1.1 μm の離型剤を添加する方法などが提案されている。

【0004】ところが、上記諸公報に記載の方法は、コロトロンやスコロトロンなどの非接触帯電方式では磨耗量のコントロールを図ることが可能であるが、ローラー帯電に代表される接触帯電方式では放電ストレスが強くなり、磨耗率が大きくなってしまうため、実質的に磨耗量のコントロールができず、感光体の寿命が短縮化するという問題がある。そのため、電子写真感光体については、より高強度の表面層が必要とされている。

【0005】表面層の強度を改良する樹脂として、ポリシロキサンが知られている。ポリシロキサンは、強度、透明性、耐絶縁破壊、光安定性に加えて低表面張力等、他の樹脂に見られない特徴を有しているため、電子写真感光体の表面層として注目されている。例えばポリシロキサン樹脂を含む熱硬化性樹脂（特開昭61-238062号公報）、ポリシロキサン樹脂（特開昭62-108260号公報）、熱硬化性ポリシロキサン樹脂にシリカゲル、ウレタン樹脂、フッ素樹脂を分散させたもの（特開平4-346356号公報）、熱可塑性樹脂に熱硬化型ポリシロキサン樹脂を分散させたもの（特開平4-273252号公報）などに見られるが如く、ポリシロキサン樹脂を共重合成分としたり或いはポリシロキサン樹脂を他の樹脂へブレンドすることが試みられている。

【0006】しかし、ポリシロキサンは、上記のように優れた特徴を有しながらも、他の有機化合物との相溶性が極めて悪いため、単独で表面層を構成するバインダとして使用されることはなく、上記のように共重合或いはブレンドによるバインダの改質に使用されてきた。従って、ポリシロキサンの有する特徴を十分に生かすことができなかった。

【0007】そこで、ポリシロキサン樹脂を、単独で表面層を構成するバインダとして用いるために、例えばポリ（ヒドロジェンメチルシロキサン）などのポリシロキサンに、不飽和結合を有する電荷輸送剤をヒドロシリル化により直接結合させた樹脂を用いて表面層を形成したり（特開平8-319353号公報）、プラズマCVDにより無機質薄膜を形成したり（特開平7-333881号公報）、ゾルゲル法を用いて薄膜を形成したり（"Proceedings of IS&T's Eleventh International Congress on Advances in Non-Impact Printing Technologies, p. 57~59"）、さらに、電荷輸送剤に加水分解性基を有するケイ素を直接導入した有機ケイ素変成

正孔輸送性化合物を用いて表面層を形成したりすること（特開平 9-190004 号公報）等が検討されている。

【0008】これらのうち特に、"Proceedings of IS&T's Eleventh International Congress on Advances in Non-Impact Printing Technologies, p. 57~59" や、特開平 9-190004 号公報に開示されたものは、シロキサンが 3 次元的にネットワークを形成し、機械的な強度を大きく向上させるため、注目されている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前述したゾルゲル法を用いて形成された薄膜や、有機ケイ素変成正孔輸送性化合物を架橋させたものを感光層の最表面層に用いた場合、感光体の表面に放電生成物等の付着物が堆積するという現象が多発し、その結果、画像上の欠陥が生じる場合がある。

【0010】本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、画像上の欠陥を十分に防止することができる画像形成方法を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく従来技術の問題点について検討した。その結果、有機ケイ素変成正孔輸送性化合物を架橋させたものには、未反応の水酸基などの官能基が多く存在しており、この水酸基などの官能基に放電生成物等が付着しやすいことが判明した。ここで、放電生成物等が付着しても、これらは通常、クリーニングブレードなどによって除去することが可能である。しかし、これを繰り返すと、クリーニングブレードによる磨耗により感光体の寿命が低下する上、感光体の劣化も避けられない。

【0012】そこで、本発明者等は、感光体の寿命や劣化等を考慮しつつ更に鋭意検討を進めた結果、帯電時に一時的に最表面層上に被覆層を形成し、最表面層に含まれる水酸基などの官能基と、帯電時に生成される放電生成物等との反応を防止することで、水酸基などの官能基と放電生成物等との反応に起因する画像欠陥の発生を防止し得る上に、帯電が終わった後は、被覆層の少なくとも一部を除去することで放電生成物等が簡単に除去でき、しかもクリーニングブレードなどによって感光層表面の磨耗量を著しく低減できることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

【0013】即ち本発明は、三次元架橋した珪素樹脂を含有し且つ電荷輸送性を有する最表面層を備えた電子写真感光体を用いて画像を形成する画像形成方法であって、前記最表面層上に被覆物質を供給し、前記最表面層の幅全体にわたって被覆層を形成する被覆層形成工程と、前記被覆層を帯電させる帯電工程と、前記被覆層を経て前記最表面層に露光して静電潜像を形成する露光工程と、前記静電潜像を可視化する現像工程と、可視化された像を被転写媒体に転写する転写工程と、前記被覆層

の少なくとも一部を除去する除去工程とを含むことを特徴とする画像形成方法である。

【0014】この発明によれば、最表面層上に被覆物質が供給され、最表面層の幅全体にわたって被覆層が形成される。このため、帯電に際して、放電生成物等は最表面層に付着し得ず、被覆層に付着する。従って、放電生成物等と水酸基などの官能基との反応が抑制される。被覆層に付着した放電生成物等は、露光、現像、転写の各工程を終えた後に被覆層の少なくとも一部を除去することにより簡単に除去される。従って、最表面層の表面に付着物は残らず、最表面層が常に新鮮な状態を保つことができる。また、最表面層が三次元架橋した珪素樹脂を含有し、大きい機械的強度を有するため、最表面層の磨耗が著しく低減される。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明の画像形成方法について詳細に説明する。

【0016】先ず本発明の画像形成方法の説明に先立って、本発明の画像形成方法に用いる電子写真感光体について詳細に説明する。

【0017】（電子写真感光体）本発明に用いる電子写真感光体は、導電性基材と、この導電性基材上に設けられる感光層とを備えており、感光層の最表面層は次のように構成される。

【0018】（最表面層）本発明に用いる最表面層は、三次元架橋したケイ素樹脂を含み且つ電荷輸送性を有するものであり、三次元架橋したケイ素樹脂中に低分子の電荷輸送性化合物を分散させたもの、又は電荷輸送性有機基を有する三次元架橋したケイ素樹脂を含有するもので構成される。

【0019】このうち、最表面層は、表面硬度の局所的なバラツキを抑制できることから、電荷輸送性有機基を有する三次元架橋したケイ素樹脂を含有するもので構成されることが好ましい。

【0020】上記三次元架橋したケイ素樹脂は、次のようにして得ることができる。即ち、少なくとも下記一般式（I）で表される電荷輸送性有機ケイ素化合物の 1 種以上及び三官能又は四官能のケイ素化合物を加水分解した後、加水分解物を架橋させることにより上記三次元架橋したケイ素樹脂を得ることができる。この場合、最表面層について十分な硬度が得られ、機械的な耐久性が向上する。

【0021】 $W-[D-SiR_3]_a-Q$ (I)

（式中、Wは電荷輸送性有機基、Dは 2 価の官能基、R は水素原子、アルキル基又は置換若しくは無置換のアリール基を表し、Qは加水分解性基を表し、aは 1~3 の整数、bは 1~4 の整数を表す）

上記式（I）中、Wで表される電荷輸送性有機基は、電荷輸送性を有していれば特に限定されないが、電荷輸送性有機基としては、例えばトリアリールアミン構造、ベ

10

20

30

40

50

ンジジン構造、アリールアルカン構造、アリール置換エチレン構造、スチルベン構造、アントラセン構造、ヒドラゾン構造等を有するものが用いられる。

【0022】上記式(1)中、Dで表される2価の官能基は、光電特性を付与するためのWを3次元的な無機ガラス質ネットワークに直接結合で結びつけるためのものである。また、2価の官能基は、堅い反面、もろさもある無機ガラス質ネットワークに適度な可とう性を付与し、膜の強度を向上させるという働きも有する。2価の官能基は、具体的には、 $-C_6H_{2n}-$ 、 $-C_6H_{(2n-1)}$ 、 $-C_6H_{(2n-4)}$ 、 $-C_6H_{(2n-7)}$ 、 $-CH_2-C_6H_4-$ 若しくは $-C_6H_4-C_6H_4-$ で表される2価の炭化水素基、オキシカルボニル基($-COO-$)、チオ基($-S-$)、オキシ基($-O-$)、イソシアノ基($-N=CH-$)又はこれら2種以上の組み合わせによる2価の基である。なお、これらの2価の基は側鎖にアルキル基、フェニル基、アルコキシ基、アミノ基などの置換基を有していてもよい。

【0023】上記式（I）中、Si基は、互いに架橋反応を起こして3次元的なシロキサン結合（Si-O-Si結合）、すなわち無機ガラス質ネットワークを形成するためのものである。

【0024】上記式（I）中、Rは水素原子、アルキル基又は置換若しくは無置換のアリール基を表すものである。

【0025】上記式（I）中、Qで表される加水分解性基とは、上記式（I）で表される電荷輸送性有機ケイ素化合物の加水分解物の硬化反応において、シロキサン結合（O—Si—O）を形成し得る官能基のことをいう。このような加水分解性基の好ましい例としては、例えば水酸基、アルコキシ基、メチルエチルケトオキシム基、ジエチルアミノ基、アセトキシ基、プロペノキシ基、クロロ基が挙げられるが、これらの中でも、—OR¹（R¹は炭素数2～15のアルキル基または炭素数1～4のトリメチルシリル基）で表される基がより好ましい。このような加水分解性基を有する電荷輸送性有機ケイ素化合物を用いると、硬化反応性が高く、且つ、安定性に優れるという利点がある。

【0026】また、上記三官能又は四官能のケイ素化合物は、得られる三次元架橋したケイ素樹脂の硬度を、上記式(1)で表される電荷輸送性有機ケイ素化合物の加水分解物を架橋させた場合より向上させるためのものである。三官能のケイ素化合物の具体例は、例えばトリエトキシシラン、トリメトキシシラン、トリイソプロポキシシランなどであり、四官能の化合物の具体例は、例えばテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシランなどである。三官能又は四官能の化合物の添加量は通常、上記式(1)で表される電荷輸送性有機ケイ素化合物100重量部に対し0.1~20重量部であり、好ましくは0.5~5重量部である。

0. 1 重量部未満では、硬度が不足し、磨耗が大きくなり、感光体の寿命が短くなる傾向がある。一方、20 重量部を超えると、感光体に接触する部材（例えば帯電ロール、クリーニングブレード）が欠損することがある。

【００２７】さらに、上記式（Ⅰ）で表される電荷輸送性ケイ素化合物、三官能又は四官能のケイ素化合物の加水分解に際しては、水を添加する。水の添加量は特に限定されないが、生成物の保存安定性やさらに重合に供する際のゲル化抑制に影響するため、好ましくは $-SiR_{3-Q}$ で示される加水分解性ケイ素置換基を含有する材料の加水分解性置換基をすべて加水分解するのに必要な理論量に対して３０～５００％、さらに好ましくは５０～３００％の範囲の割合で使用することが好ましい。水の量が５００％よりも多い場合、生成物の保存安定性が悪くなったり、電荷輸送性有機ケイ素化合物が析出しやすくなる傾向がある。一方、水の量が３０％より少ない場合、未反応の化合物が増大し、最表面層形成用塗布液を塗布したり硬化させたりする時に相分離を起こしたり、強度低下を起こしやすくなる傾向がある。

【0028】また、膜の成膜性、可とう性を調整する場合には、上記式(1)で表される電荷輸送性ケイ素化合物、三官能又は四官能のケイ素化合物の加水分解に際して、必要に応じて、他のカップリング剤、フッ素化合物を混合しても良い。他のカップリング剤としては、各種シランカップリング剤が用いられ、フッ素化合物としては、市販のシリコン系ハードコート剤が用いられる。

【0029】また、上記式（I）で表される電荷輸送性ケイ素化合物、三官能又は四官能のケイ素化合物の加水分解に際しては、 $-SiR_3, Q$ で示される置換ケイ素基を有する分子量1000以上のポリマーを添加することが好ましい。かかるポリマーは、得られる三次元架橋した樹脂の粘度の調節を可能とし、膜厚をコントロールするのに効果的である。このポリマーは、 $-SiR_3, Q$ で示される置換ケイ素基を有するモノマー（例えば、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、スチリルエチルトリメトキシシランなど）にアゾビスイソブチロニトリルやベンゾイルパーオキサイド等の重合開始剤を添加して重合させることにより合成できる。合成に際しては、 $-SiR_3, Q$ で示される置換ケイ素基を有するモノマーと、メチルメタクリレート、メチルアクリレート、スチレン、アクリロニトリルなどのモノマーとを任意の比率で混合し、共重合体とすることもできる。分子量は低すぎると機械的な強度に劣るため、スチレン換算の値で1000以上が好ましい。また、高すぎると、溶液粘度の調整が困難となるため、分子量はスチレン換算の値で20000以下が好ましい。また、上記式（I）で表される電荷輸送性有機ケイ素化合物、三官能又は四官能の化合物の加水分解は、必要に応じてメタノール、エタ

ノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサン等のエーテル類等の溶剤を用いて行う。上記溶剤は、単独であるいは任意に混合して用いることができる。溶剤を使用する場合、溶剤としては、沸点が150℃以下のもの（例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；テトラヒドロフラン等のエーテル類）が好ましい。溶剤としては、生成される加水分解物の保存安定性を向上させる観点からは、アルコール類が好ましい。

【0030】溶剂量は任意に設定できるが、少なすぎると電荷輸送性有機ケイ素化合物が析出しやすくなり、多すぎると低粘性になり、塗布成形性が低下するため、溶剂量は、上記式(1)で表される電荷輸送性有機ケイ素化合物1重量部に対して通常は0.5～30重量部、好ましくは1～20重量部である。

【0031】また、上記式(1)で表される電荷輸送性有機ケイ素化合物、三官能又は四官能のケイ素化合物の加水分解に際しては通常、固体触媒が用いられる。固体触媒は、加水分解反応を促進するためのものであり且つ上記式(1)で表される電荷輸送性有機ケイ素化合物、三官能又は四官能のケイ素化合物や、他のカップリング剤、フッ素化合物、水、反応生成物および溶媒のいずれにも不溶であるものであれば特に限定されず、かかる固体触媒としては、例えばアンバーライト15E、アンバーライト200C、アンバーリスト15（以上、ローム・アンド・ハース社製）；ダウエックスMWC-1-H、ダウエックス88、ダウエックスHCR-W2（以上、ダウ・ケミカル社製）；レバチットSPC-108、レバチットSPC-118（以上、バイエル社製）、ダイヤイオンRCP-150H（三菱化成社製）、スミカイオンKC-470、デュオライトC26-C、デュオライトC-433、デュオライト-464（以上、住友化学工業社製）、ナフィオン-H（デュポン社製）、などの陽イオン交換樹脂；アンバーライトIRA-400、アンバーライトIRA-45（以上、ローム・アンド・ハース社製）などの陰イオン交換樹脂； $Zr(O_2PCH_2CH_2SO_3H)_2$ 、 $Th(O_2PCH_2CH_2COOH)_2$ などのプロトン酸基を含有する基が表面に結合されている無機固体；スルホン酸基を有するポリオルガノシロキサンなどのプロトン酸基を含有するポリオルガノシロキサン；コバルトタングステン酸、リンモリブデン酸などのヘテロポリ酸；ニオブ酸、タンタル酸、モリブデン酸などのイソポリ酸；シリカゲル、アルミナ、クロミア、ジルコニア、酸化カルシウム（CaO）、酸化マグネシウム（MgO）などの単元系金属酸化物；シリカーアルミナ、シリカーマグネシア、シリカージルコニア、ゼオライト類などの複合系金属酸化物；酸性白土、活性白土、モンモリロナイト、カオリナイト

などの粘土鉱物；硫酸リチウム（ $LiSO_4$ ）、硫酸マグネシウム（ $MgSO_4$ ）などの金属硫酸塩；リン酸ジルコニア、リン酸ランタンなどの金属リン酸塩；硝酸リチウム（ $LiNO_3$ ）、硝酸マンガン（ $Mn(NO_3)_2$ ）などの金属硝酸塩；シリカゲル上にアミノプロピルトリエトキシシランを反応させて得られた固体などのアミノ基を含有する基が表面に結合されている無機固体；アミノ変性シリコーン樹脂などのアミノ基を含有するポリオルガノシロキサンなどが挙げられる。

【0032】これらの固体触媒は、固定床中に設置し反応を流通式に行うこともできるし、バッチ式に行うこともできる。固体触媒の使用量は、特に限定されないが、加水分解性ケイ素置換基（ $-SiR_{3-n}Q_n$ ）を含有する材料の合計量に対して0.001～20wt%、特に0.01～10wt%が好ましい。

【0033】上述した式(1)で示される電荷輸送性有機ケイ素化合物、三官能又は四官能の化合物、水、溶剤、 $-SiR_{3-n}Q_n$ で示される加水分解性基を有する置換ケイ素基を有するポリマー、他のカップリング剤、フッ素化合物、固体触媒は、全てを同時に混合し、加水分解してもよいが、加水分解の度合いを調節するため逐次追加するか、あるいは、固体触媒を除去した後に追加してもよい。但し、 $-SiR_{3-n}Q_n$ で示される加水分解性基を有する置換ケイ素基を有するポリマーを添加する場合、固体触媒と該ポリマーが同時に存在すると著しくゲル化が促進され、最表面層形成用塗布液のコーティングが困難となるため、ポリマーは、固体触媒を除去した後に追加することが好ましい。この場合、得られたコーティング膜の相溶性を向上させるため、固体触媒を除去してからコーティングするまでに1時間以上放置（熟成させる）することが有効である。放置する時間としては、1～250時間が好ましく、2～200時間がより好ましい。

【0034】上記加水分解反応に際して、反応温度は原料の種類によっても異なるが、通常、0～100℃、好ましくは5～70℃、特に好ましくは10～50℃の温度で行う。また、反応時間に特に制限はないが、反応時間が長すぎるとゲル化を生じ易くなる傾向があり、短すぎると反応が不十分となる傾向がある。このため、反応時間は、10分から100時間の範囲とすることが好ましい。

【0035】上記のようにして加水分解反応を行った後は、加水分解物に硬化触媒を添加し、最表面層形成用塗布液を得る。上記硬化触媒としては、以下のようなものを挙げることができる。

【0036】即ち、塩酸、酢酸、リン酸、硫酸などのプロトン酸；アンモニア、トリエチルアミン等の塩基；ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジオクトエート、オクエ酸第一錫等の有機錫化合物；テトラ-*n*-ブチルチタネート、テトライソブチルチタネート等の有機チタ

ン化合物；アルミニウムトリブトキシド、アルミニウムトリアセチルアセトナートなどの有機アルミニウム化合物；有機カルボン酸の鉄塩、マンガン塩、コバルト塩、亜鉛塩、ジルコニウム塩等が挙げられるが、最表面層形成用塗布液の保存安定性の点で金属化合物が好ましく、さらに、金属のアセチルアセトナート、あるいは、アセチルアセテートが好ましい。硬化触媒の使用量は任意に設定できるが、保存安定性、特性、強度などの点で加水分解性ケイ素置換基を含有する材料の合計量に対して 0.1~20wt% が好ましく、0.3~10wt% がより好ましい。

【0037】最表面層を形成するに際しては通常、上記最表面層形成用塗布液を電荷輸送層又は電荷発生層等に塗布し、加熱して架橋させることにより硬化させる。このときの塗布方法としては、ブレードコーティング法、マイヤーバーコーティング法、スプレーコーティング法、浸漬コーティング法、ビードコーティング法、エアナイフコーティング法、カーテンコーティング法等の通常の方法を用いることができる。なお、1回の塗布により必要な膜厚が得られない場合、複数回重ね塗布することにより必要な膜厚を得ることができる。複数回の重ね塗布を行う場合、加熱処理は塗布の度に行っても良いし、複数回重ね塗布した後に一括して行っても良い。

【0038】硬化温度は、任意に設定できるが、所望の強度を得るためには140℃以上、より好ましくは150℃以上に設定される。硬化時間は、必要に応じて任意に設定できるが、10分~5時間が好ましい。また、硬化反応を行ったのち、高湿度状態に保ち、特性の安定化を図ることも有効である。ここで、高湿度状態とは、相対湿度(RH)が80~95%の状態をいう。さらに、液の安定性の観点から、必要に応じて、ヘキサメチルジシラザンや、トリメチルクロロシランなどを用いて表面処理を行い、疎水化することもできる。

【0039】なお、最表面層形成用塗布液には、最表面層の硬度の向上、表面潤滑性の向上、クラック防止などの観点から、有機微粒子あるいは無機微粒子が添加されてもよい。有機微粒子としては、例えばポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリスチレンなどが挙げられる。有機微粒子としては、第8回ポリマー材料フォーラム講演要旨集1PC06(1999)に掲載されているような、表面に水酸基などの反応性基を有するものが分散性にすぐれ、均一な高強度膜を得易く、好ましい。無機微粒子としては、例えばTiO₂、SiO₂、ZnOなどが挙げられる。

【0040】また、感光体表面の機械的強度を高め、感光体が長寿命になると、感光体が酸化性ガスに長い時間接触することになるため、最表面層に対して従来より強い酸化耐性が要求される。このため、複写機中で発生するオゾンや酸化性ガス、あるいは光、熱による感光体の劣化を防止する観点から、最表面層形成用塗布液には、

酸化防止剤、光安定剤、熱安定剤等の添加剤を添加することが好ましい。酸化防止剤としては、例えばヒンダードフェノール、ヒンダードアミン、パラフェニレンジアミン、アリールアルカン、ハイドロキノン、スピロクロマン、スピロイリダノン又はそれらの誘導体、有機硫黄化合物、有機燐化合物等が挙げられる。光安定剤の例としては、ベンゾフェノン、ベンゾトリアゾール、ジチオカルバメート、テトラメチルピペリジン等の誘導体が挙げられる。これらの添加量は、最表面層形成用塗布液の全固形分量に対して15wt%以下であることが好ましく、10wt%以下であることがより好ましい。

【0041】更に、最表面層形成用塗布液には、クリーニングブレード、接触帯電装置などとの接触による摩擦力を低減する目的で各種潤滑剤を添加しても良い。潤滑剤は特に限定されるものではなく、公知のものが使用できるが、具体例を挙げると、シリコンオイル、コロイダルシリカ、疎水性シリカ、球状シルセスキオキサン、ポリテトラフロロエチレンなどである。

【0042】上記最表面層が電荷輸送層上のオーバーコート層として用いられる場合、その厚さは通常、0.5~10μm、好ましくは0.7~8μmである。

【0043】本発明に用いる最表面層は、優れた機械強度を有する上に光電特性も十分であるため、これをそのまま積層型感光体の電荷輸送層として用いることもできる。

【0044】以上、最表面層が、電荷輸送性有機基を有する三次元架橋したケイ素樹脂を含有する場合について説明したが、上述した通り、最表面層は、三次元架橋したケイ素樹脂中に低分子の電荷輸送性化合物を分散させたもので構成されてもよい。

【0045】この場合、三次元架橋したケイ素樹脂は、次のようにして得ることができる。即ち、3つ以上の官能基を持つケイ素化合物と電荷輸送性物質とを含む系を反応させて架橋させることにより形成できる。

【0046】3つ以上の官能基を持つケイ素化合物は、下記一般式(A)~(B)で表される。

【0047】一般式(A) : Si(Z),

一般式(B) : R'-Si(Z),

(式中、R'は、式中のケイ素に炭素が直接結合した形の有機基を表し、Zは水酸基又は加水分解性基を表す) 上記一般式(A)、(B)中のZが加水分解性基の場合は、加水分解性基としてメトキシ基、エトキシ基、メチルエチルケトオキシム基、ジエチルアミノ基、アセトキシ基、プロペノキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、メトキシエトキシ基等が挙げられる。R'で示されるケイ素に炭素が直接結合した形の有機基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル等のアルキル基、フェニル、トリル、ナフチル、ビフェニル等のアリール基、γ-グリシドキシプロピル、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル等の含エポキシ基、γ-アクリロキシブ

ロピル、 γ -メタアクリロキシプロピルの含(メタ)アクリロイル基、 γ -ヒドロキシプロピル、2, 3-ジヒドロキシプロピルオキシプロピル等の含水酸基、ビニル、プロベニル等の含ビニル基、 γ -メルカプトプロピル等の含メルカプト基、 γ -アミノプロピル、N- β (アミノエチル)- γ -アミノプロピル等の含アミノ基、 γ -クロロプロピル、1, 1, 1-トリフルオロプロピル、ノナフルオロヘキシル、パーフルオロオクチルエチル等の含ハロゲン基、その他、ニトロ、シアノ置換アルキル基等を挙げることができる。

【0048】電荷輸送材料の具体例としては、オキサジアゾール誘導体、ピラゾリン誘導体、芳香族第3級アミノ化合物、芳香族第3級ジアミノ化合物、1, 2, 4-トリアジン誘導体、ヒドラゾン誘導体、キナゾリン誘導体、ベンゾフラン誘導体、 α -スチルベン誘導体、エナミン誘導体、カルバゾール誘導体、ポリ-N-ビニルカルバゾール及びその誘導体などの正孔輸送物質、キノン系化合物、テトラシアノキノジメタン系化合物、フロオレノン化合物、オキサジアゾール系化合物、キサントン系化合物、チオフェン化合物、ジフェノキノン化合物などの電子輸送物質、あるいは以上に示した化合物からなる基を主鎖又は側鎖に有する重合体などが挙げられる。これらの電荷輸送材料は、1種又は2種以上を組み合わせ使用できる。

【0049】また、塗布液への添加物や、成膜条件は、前述の電荷輸送性有機基を有する三次元架橋したケイ素樹脂の説明において使用したのと同様の添加物、条件を用いることができる。

【0050】(電子写真感光体の層構成)次に、本発明に用いる電子写真感光体の具体的な層構成について説明する。図1~図8は、本発明による電子写真感光体の種々の層構成を示す断面図である。図1は、導電性基材3上に順次、下引き層4、電荷発生層1、電荷輸送層2、保護層5が設けられた感光層、図2は、図1の感光層から保護層5を除いた構成、図3は、図1の感光層から下引き層を除いた構成、図4は、図3の感光層から保護層5を除いた構成を示しており、図5は、導電性基材3上に順次、下引き層4、電荷発生機能と電荷輸送機能を有する層6、保護層5が設けられた感光層、図6は、図5の感光層から下引き層を除いた構成、図7は、図5の感光層から保護層を除いた構成、図8は、図7の感光層から下引き層を除いた構成を示している。本発明の画像形成方法においては、これらいかなる層構成の電子写真感光体でも使用することができる。

【0051】なお、図1、図3、図5、図6においては保護層5が感光層の最表面層となっており、図2、図4においては電荷輸送層2が感光層の最表面層となっており、図7、図8においては電荷発生機能と電荷輸送機能を有する層6が感光層の最表面層となっている。

【0052】以下、電子写真感光体のうち導電性基材

3、下引き層4、電荷発生層1、電荷輸送層2、電荷発生機能と電荷輸送機能を有する層6について説明する。

【0053】(導電性基材)導電性基材3としては、アルミニウム、銅、鉄、亜鉛、ニッケルなどの金属ドラム、又はシート、紙、プラスチック若しくはガラス上にアルミニウム、銅、金、銀、白金、パラジウム、タタン、ニッケル-クロム合金、ステンレス鋼、銅-インジウム合金等の金属を蒸着したもの、シート、紙、プラスチック若しくはガラス上に酸化インジウム、酸化錫などの導電性金属化合物を蒸着したもの、シート、紙、プラスチック若しくはガラス上に金属箔をラミネートしたもの、又はカーボンブラック、酸化インジウム、酸化錫-酸化アンチモン粉、金属粉、沃化銅等を結着樹脂に分散し、これをシート、紙、プラスチック若しくはガラス上に塗布することによって導電処理した物など公知の材料を用いることができる。

【0054】導電性基材3として金属ドラムを用いる場合、金属ドラムは素管のままであってもよいが、事前に鏡面切削、エッチング、陽極酸化、粗切削、センタレス研削、サンドブラスト、ウエットホーニングなどの表面処理が行われていても構わない。但し、導電性基材に表面処理したものをを用いる方が好ましい。この場合、基材表面が粗面化され、レーザービームのような干渉光源を用いた場合に感光層内に発生しうる干渉光による木目状の濃度斑(モアレ模様)を防止することが可能となる。

【0055】(下引き層)下引き層4は、高分子化合物単体で構成されてもよいが、高分子化合物中に微粒子を分散させたもの、高分子化合物と有機金属化合物との混合物などで構成されてもよい。

【0056】上記高分子化合物としては、ポリビニルブチラールなどのアセタール樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、カゼイン、ポリアミド樹脂、セルロース樹脂、ゼラチン、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、メタクリル樹脂、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリビニルアセテート樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マレイン酸樹脂、シリコン樹脂、シリコン-アルキッド樹脂、フェノール樹脂、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂などが挙げられる。

【0057】上記高分子化合物中に分散させる微粒子としては、例えば酸化亜鉛、酸化チタンなどの金属酸化物、シリコン樹脂、二酸化珪素などの珪素化合物、ポリテトラフルオロエチレンなどのフッ素化合物が挙げられる。上記微粒子の粒径は0.1~3 μ mであることが好ましい。上記微粒子は通常、下引き層中に10~60wt%、より好ましくは30~70wt%含有される。下引き層形成用塗布液を調製するに際しては、高分子化合物を溶解した溶剤中に微粒子を添加して分散処理を行う。微粒子を高分子化合物中に分散させる方法としては、ロールミル、ボールミル、振動ボールミル、アトラ

イター、サンドミル、コロイドミル、ペイントシェーカーなどの方法を用いることができる。

【0058】また、高分子化合物と混合させる有機金属化合物としては、シリコン、ジルコニウム、チタニウム、アルミニウム、マンガン原子などを含有する有機金属化合物などがある。これらの有機金属化合物は、単独で、あるいは複数種類の有機金属化合物の混合物として用いることができる。中でも、シリコン原子もしくはジルコニウム原子を含有する有機金属化合物は、残留電位が低く環境による電位変化が少なく、また繰り返し使用による電位の変化が少ないなど性能上優れている。

【0059】シリコン原子を含有する有機金属化合物は特に限定されるものではないが、中でも特に好ましく用いられる有機金属化合物は、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（２－メトキシエトキシシラン）、３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、２－（３，４－エポキシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、N－２－（アミノエチル）３－アミノプロピルトリメトキシシラン、N－２－（アミノエチル）３－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、３－アミノプロピルトリエトキシシラン、N－フェニル－３－アミノプロピルトリメトキシシラン、３－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、３－クロロプロピルトリメトキシシランなどのシランカップリング剤である。

【0060】ジルコニウム原子を含有する有機金属化合物の例として、ジルコニウムブトキシド、ジルコニウムアセト酢酸エチル、ジルコニウムトリエタノールアミン、アセチルアセトネートジルコニウムブトキシド、アセト酢酸エチルジルコニウムブトキシド、ジルコニウムアセテート、ジルコニウムオキサレート、ジルコニウムラクテート、ジルコニウムホスホネート、オグタン酸ジルコニウム、ナフテン酸ジルコニウム、ラウリン酸ジルコニウム、ステアリン酸ジルコニウム、イソステアリン酸ジルコニウム、メタクリレートジルコニウムブトキシド、ステアレートジルコニウムブトキシド、イソステアレートジルコニウムブトキシドなどが挙げられる。

【0061】チタニウム原子を含有する有機金属化合物の例としては、テトライソプロピルチタネート、テトラノルマルブチルチタネート、ブチルチタネートダイマー、テトラ（２－エチルヘキシル）チタネート、チタンアセチルアセトネート、ポリチタンアセチルアセトネート、チタンオクチレングリコレート、チタンラクテートアンモニウム塩、チタンラクテート、チタンラクテートエチルエステル、チタントリエタノールアミネート、ポリヒドロキシチタンステアレートなどが挙げられる。

【0062】アルミニウム原子を含有する有機金属化合物の例としては、アルミニウムイソプロピレート、モノブトキシアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムブチレート、ジエチルアセトアセテートアルミニウム

ジイソプロピレート、アルミニウムトリス（エチルアセトアセテート）などが挙げられる。

【0063】下引き層４の厚さは、 $0.1 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲が望ましい。下引き層４が、高分子化合物中に金属酸化物などの微粒子を分散させたもので構成されている場合には、その厚さは $10 \mu\text{m} \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲が好ましく、下引き層が、高分子化合物単体又は高分子化合物と有機金属化合物との混合物で構成されている場合には、その厚さは $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲が好ましい。

【0064】（電荷発生層）電荷発生層１は通常、主として電荷発生材料と結着樹脂とで構成される。電荷発生材料は、電荷発生能を有するものであれば特に限定されるものではなく公知のものが使用できる。このような電荷発生材料の具体例としては、クロロガリウムフタロシアン、ヒドロキシガリウムフタロシアン、チタニルフタロシアン、無金属フタロシアンなどのフタロシアン化合物；ビスアゾ化合物、トリスアゾ化合物、スクアリウム化合物、ピロロピロール化合物などが挙げられる。

【0065】上記結着樹脂としては、ビスフェノールＡタイプ、ビスフェノールＺタイプあるいはその他のタイプのポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、メタクリル樹脂、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリビニルアセテート樹脂、スチレン－ブタジエン共重合体樹脂、塩化ビニリデン－アクリルニトリル共重合体樹脂、塩化ビニル－酢酸ビニル－無水マレイン酸樹脂、シリコーン樹脂、シリコーン－アルキド樹脂、フェノール－ホルムアルデヒド樹脂、スチレン－アルキッド樹脂、ポリ－N－ビニルカルバゾールなどが挙げられる。これらの結着樹脂は、単独であるいは２種以上混合して用いることが可能である。

【0066】上記電荷発生材料は、上記結着樹脂１００重量部に対し、 $0.1 \sim 10$ 重量部の範囲で添加されることが好ましい。

【0067】なお、上記電荷発生層１は、電子写真装置内で発生するオゾンや酸化性ガス、あるいは光、熱による電子写真感光体の劣化を防止する点から、酸化防止剤、光安定剤、熱安定剤などの添加剤を含有してもよい。

【0068】酸化防止剤は特に限定されるものではなく、公知のものが使用できるが、酸化防止剤としては、例えばフェノール系酸化防止剤、ヒンダードアミン系酸化防止剤、有機硫黄系酸化防止剤又は有機燐系酸化防止剤などが挙げられる。

【0069】有機硫黄系酸化防止剤および有機燐系酸化防止剤は２次酸化防止剤と言われ、上記フェノール系あるいはアミン系などの１次酸化防止剤と併用すると、これらの相乗効果により、電子写真感光体の劣化を一層防止することができる。

【0070】上記光安定剤としては、ベンゾフェノン

系、ベンゾトリアゾール系、ジチオカルバメート系、テトラメチルピペリジン系などの誘導体が挙げられる。

【0071】また、感度の向上、残留電位の低減、繰り返し使用時の疲労低減等の観点から、電荷発生層は、1種以上の電子受容性物質を含有してもよい。かかる電子受容性物質としては、例えば無水琥珀酸、無水マレイン酸、ジブロム無水マレイン酸、無水フタル酸、テトラブロム無水フタル酸、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、*o*-ジニトロベンゼン、*m*-ジニトロベンゼン、クロラニル、ジニトロアントラキノン、トリニトロフルオレノン、ピクリン酸、*o*-ニトロ安息香酸、*p*-ニトロ安息香酸、フタル酸などが挙げられる。これらのうち、フルオレノン系、キノン系や、C1、C N、NO₂等の電子吸引性置換基を有するベンゼン誘導体が特に好ましい。

【0072】また、電荷発生層の厚さは、一般には0.01~5μm、好ましくは0.05~2.0μmの範囲に設定される。

【0073】電荷発生層は、電荷発生層形成用塗布液を導電性基材又は下引き層等に塗布し、乾燥することにより得ることができる。電荷発生層形成用塗布液は、結着樹脂、電荷発生材料を溶剤中に分散させることにより得ることができる。

【0074】使用する溶剤は特に限定されるものではなく、かかる溶剤としては、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-ブタノールなどのアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類；テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチルエーテルなどのエーテル類；クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、四塩化炭素、トリクロロエチレンなどの脂肪族ハロゲン化炭化水素類；N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミドなどのアミド類；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸*n*-ブチルなどのエステル類；あるいはベンゼン、トルエン、キシレン、モノクロルベンゼン、ジクロルベンゼンなどの芳香族類などが用いられる。これらの溶剤は、単独であるいは2種以上混合して用いることができる。なお、上記電荷発生層形成用塗布液には、平滑性向上のためのレベリング剤としてシリコンオイルを微量添加してもよい。

【0075】電荷発生材料を結着樹脂中に分散させる方法としては、ロールミル、ボールミル、振動ボールミル、アトライター、ダイノミル、サンドミル、コロイドミルなどの方法を用いることができる。

【0076】また、電荷発生層形成用塗布液の塗布は、感光体の形状や用途に応じて浸漬コーティング法、リング塗布法、スプレー塗布法、ビード塗布法、ブレード塗布法、ローラー塗布法などの塗布法を用いて行うことができる。乾燥は、室温での指触乾燥の後に加熱乾燥することが好ましい。加熱乾燥は、30℃~200℃の温度

で5分~2時間の範囲の時間で行うことが好ましい。

【0077】（電荷輸送層）本発明に用いる最表面層は、電荷輸送機能を有するため、前述したように電荷輸送層として用いることも可能であるが、最表面層については既に説明したので、ここでは、最表面層が電荷輸送層2上にオーバーコート層として設けられる場合の電荷輸送層について説明する。この場合の電荷輸送層は通常、主として電荷輸送材料と結着樹脂とで構成される。

【0078】上記電荷輸送材料は、電荷を輸送する機能を持つ材料であれば特に限定されるものではないが、電荷輸送材料としては、例えばオキサジアゾール誘導体、ピラゾリン誘導体、芳香族第3級アミノ化合物、芳香族第3級ジアミノ化合物、1, 2, 4-トリアジン誘導体、ヒドラゾン誘導体、キナゾリン誘導体、ベンゾフラン誘導体、 α -スチルベン誘導体、エナミン誘導体、カルバゾール誘導体、ポリ-N-ビニルカルバゾール若しくはその誘導体などの正孔輸送物質；キノン系化合物、テトラシアノキノジメタン系化合物、フルオレノン化合物、オキサジアゾール系化合物、キサントン系化合物、チオフェン化合物、ジフェノキノン化合物などの電子輸送物質；あるいは以上に示した化合物からなる基を主鎖又は側鎖に有する重合体などが挙げられる。これら電荷輸送材料は1種又は2種以上を組み合わせ使用できる。

【0079】上記結着樹脂は、特に限定されるものではないが、例えばポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリスチレン樹脂、含ケイ素架橋型樹脂等又はこれらの混合物で構成される。

【0080】電荷輸送材料は、結着樹脂100重量部に対し20重量部~1000重量部添加されることが好ましい。

【0081】なお、電荷輸送層2においても、電荷発生層1の場合と同様の理由から、電荷発生層1に用いるのと同様の酸化防止剤、光安定剤、熱安定剤などの添加剤を含有してもよい。また、電荷発生層1の場合と同様の理由から、電荷輸送層2は、1種以上の電子受容性物質を含有してもよい。

【0082】上記電荷輸送層2の厚さは一般には5~50μm、好ましくは10~30μmの範囲に設定される。

【0083】電荷輸送層2は、電荷輸送層形成用塗布液を導電性基材3又は下引き層1等に塗布し乾燥することにより得ることができる。電荷輸送層形成用塗布液は、結着樹脂、電荷輸送材料を溶剤中に分散させることにより得ることができる。

【0084】上記溶剤としては、前述した電荷発生層形成用塗布液の溶剤と同様のものを使用することができる。

【0085】電荷輸送層形成用塗布液の塗布は、電荷発生層形成用塗布液の場合と同様の塗布法を用いて行う。

乾燥は、室温での指触乾燥の後に加熱乾燥することが好ましい。加熱乾燥は、30℃～200℃の温度で5分～2時間の範囲の時間で行うことが好ましい。

【0086】（電荷発生機能と電荷輸送機能を有する層6）電荷発生機能と電荷輸送機能を有する層6は、例えば電荷発生材料及び電荷輸送材料を有する材料で構成されていれば、特に限定されない。上記電荷発生材料、電荷輸送材料としては、上記の電荷発生層及び電荷輸送層の説明において例示された電荷発生材料、電荷輸送材料が挙げられる。また、上記の電荷発生材料及び電荷輸送材料のみでは成膜できない場合には、層6は結着樹脂を含んでもよい。この場合の結着樹脂としては、上記の電荷発生層及び電荷輸送層の説明において例示された結着樹脂が挙げられる。

【0087】上記層6の厚さは一般には5～50μm、好ましくは10～40μmの範囲に設定される。

【0088】層6は、当該層を形成するための層塗布液を導電性基材3又は下引き層4等に塗布し乾燥することにより得ることができる。上記塗布液は、電荷発生材料、電荷輸送材料及び結着樹脂を溶剤中に分散させることにより得ることができる。

【0089】上記溶剤としては、前述した電荷発生層形成用塗布液の溶剤と同様のものを使用することができる。

【0090】上記層形成用塗布液の塗布は、電荷発生層形成用塗布液の場合と同様の塗布法を用いて行う。乾燥は、室温での指触乾燥の後に加熱乾燥することが好ましい。加熱乾燥は、30℃～200℃の温度で5分～2時間の範囲の時間で行うことが好ましい。

【0091】（画像形成方法）次に、本発明の画像形成方法について詳細に説明する。

【0092】本発明の画像形成方法は、上述した電子写真感光体を用いて画像を形成するものであり、最表面層上に被覆物質を供給し、前記最表面層の幅全体にわたって被覆層を形成する被覆層形成工程と、前記被覆層を帯電させる帯電工程と、前記被覆層を経て前記最表面層に露光して静電潜像を形成する露光工程と、前記静電潜像を可視化する現像工程と、可視化された像を被転写媒体に転写する転写工程と、前記被覆層の少なくとも一部を除去する除去工程とを含むことを特徴とする。

【0093】（被覆層形成工程）上記被覆層形成工程においては、前記最表面層上に被覆物質を供給し、前記最表面層の幅全体にわたって被覆層を形成する。

【0094】ここで、被覆物質を供給する位置は、特に限定されないが、帯電工程に先立って最表面層が被覆層で被覆されるのが好ましく、クリーニング工程の直後や現像位置での供給が好ましい。

【0095】上記被覆物質は、潤滑性を有し且つ最表面層から剥離可能な物質であれば特に限定されないが、被覆物質としては、耐フィルミング性とクリーニングブレ

ードの欠損防止の観点から、脂肪酸塩を含有する物質が用いられることが好ましい。

【0096】上記脂肪酸塩としては、例えばステアリン酸亜鉛、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸マンガ、ステアリン酸マグネシウム、エイコ酸ナトリウム、エイコ酸カリウム、n-デカン酸カルシウムなどが挙げられる。これらの中でも、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸マンガ、ステアリン酸マグネシウム等のステアリン酸塩が好ましい。これは、ステアリン酸塩は化学的安定性、特に光などの外的刺激に対する安定性が高く、ポリエステルなどの離型材にも使用されており価格が安価だからである。これらの中で最適なのは、ステアリン酸亜鉛である。ステアリン酸亜鉛は、微粒子化が容易であるからである。

【0097】上記被覆物質中の脂肪酸塩の含有率は通常、5～100重量%であり、好ましくは20～100重量%である。5重量%未満では、感光体表面からの離型性が不十分となる傾向がある。

【0098】また、被覆物質は通常、上記脂肪酸塩のほか、樹脂材料等を含有する。樹脂材料は、トナーとの分散性を強めるためのものであり、その具体例としては、ポリエステル、ポリスチレン、ポリスチレン系共重合体、ポリカーボネート等が挙げられる。被覆物質中の樹脂材料の含有率は、通常は0～95重量%であり、好ましくは0～70重量%である。95重量%を超えると、脂肪酸塩の効果が不十分となる傾向がある。

【0099】最表面層上に形成される被覆層の厚さは通常帯電時において0.01～1μmとなるようにし、好ましくは0.05～0.5μmとなるようにする。厚さが0.01μm未満では、放電生成物等が最表面層に付着し、フィルミング防止効果が不十分となる傾向がある。一方、厚さが1μmを超えると、帯電不良となる傾向がある。

【0100】本発明の画像形成方法では、被覆層を最表面層の幅全体にわたって形成するが、ここでいう幅全体とは、帯電すべき領域の幅のことをいい、具体的には最表面層の幅の70～100%の範囲のことを言う。また、幅とは、電子写真感光体の回転軸方向に沿った最表面層の長さのことを言う。

【0101】被覆物質を最表面層上に供給する方法としては、例えば最表面層の幅方向に沿った開口を有する容器に被覆物質を充填し、被覆物質を加圧しながらその開口を通じて供給する方法、上記容器に被覆物質を注入し、開口に設けられたローラを通じて被覆物質を供給する方法が挙げられる。そのほか、トナーに被覆物質を分散して供給する等の方法も可能である。

【0102】（帯電工程）本発明に用いる帯電工程においては、被覆層を帯電させる。帯電させる方法としては、コロナ放電等の非接触式、帯電ローラや帯電ブラシを用いる接触式の方法が挙げられる。このうち、接触式

の方法を用いて被覆層を形成することが好ましい。この場合、帯電を均一にでき、画像欠陥の発生がより十分に防止できるという利点がある。

【0103】（露光工程）本発明に用いる露光工程においては、電子写真感光体に露光して所望の静電潜像を形成する。

【0104】（現像工程）本発明に用いる現像工程においては、上記露光工程で形成された静電潜像を可視化する。現像工程は、一成分現像方式、二成分現像方式のいずれを用いて行ってもよいが、画質の向上という理由から、二成分現像方式を用いて行うことが好ましい。この場合、静電潜像の可視化のために用いる現像剤は、トナーとキャリアとで構成される。

【0105】ここで、まずトナーについて説明する。

【0106】トナーは、上述した脂肪酸塩を含有する微粒子（以下、「脂肪酸塩含有微粒子」という）を含むことが好ましい。この場合、余分な被膜形成のための装置を必要としないという利点がある。

【0107】脂肪酸塩含有微粒子中の脂肪酸塩の含有率は通常、5～100重量%であり、好ましくは20～100重量%である。脂肪酸塩の含有率が5重量%未満では、脂肪酸塩の効果が不十分となる傾向がある。

【0108】脂肪酸塩含有微粒子は、上記脂肪酸塩のほか、樹脂材料などを含有する。上記樹脂材料の具体例としては、ポリエステル、ポリスチレン、ポリスチレン系共重合体、ポリカーボネートが挙げられる。

【0109】トナーの体積平均粒径は好ましくは2～10 μm であり、このとき、脂肪酸塩含有微粒子の体積平均粒径は0.01～5 μm であることが好ましい。また、トナーの体積平均粒径はより好ましくは2.5～7 μm であり、このとき、脂肪酸塩含有微粒子の体積平均粒径が0.03～1 μm であることが好ましい。トナーの体積平均粒径が2 μm 未満では、クリーニングブレードなどによるクリーニング性が低下することがあり、10 μm を超えると、添加する脂肪酸塩がトナー表面積に対して不足することとなり、被膜面積の不足が生じやすくなり、十分な効果が発揮できないことがある。また、脂肪酸塩含有微粒子の体積平均粒径が0.01 μm 未満では、被覆膜の形成が不十分になることがあり、逆に5 μm を超えると、脂肪酸塩含有微粒子がトナーと融着してフィルミングを増やしてしまうことがある。トナー中の脂肪酸塩含有微粒子の重量比は、特に限定されるものではないが、0.001～20重量%であることが好ましく、0.01～5重量%であることがより好ましい。脂肪酸塩含有微粒子の重量比が0.001重量%未満になると、被覆膜を感光体全面に形成できなくなることがあり、逆に20重量%を超えると脂肪酸塩が過剰になり、トナー中の他の外添剤のフィルミングを起こす原因になることがある。

【0110】トナーは通常、上記脂肪酸塩含有微粒子の

ほか、着色剤、結着樹脂を含有する。

【0111】前記着色剤としては、例えばカーボンブラック、アニリンブルー、カルコイルブルー、クロムイエロー、ウルトラマリンブルー、ディユボンオイルレッド、キノリンイエロー、メチレンブルークロライド、フタロシアニンブルー、マラカイトグリーンオキサート、ランプブラック、ローズベンガル、キナクリドン、ベンジシンイエロー、C. I. ピグメント・レッド48：1、C. I. ピグメント・レッド57：1、C. I. ピグメント・レッド122、C. I. ピグメント・イエロー12、C. I. ピグメント・イエロー17、C. I. ピグメント・イエロー180、C. I. ピグメント・イエロー97、C. I. ピグメント・ブルー15：1、C. I. ピグメント・ブルー15：3などの公知の顔料が使用できる。これらは単独で使用しても良く、2種以上を併用して使用しても良い。また、顔料微粒子を分散させる方法としては、顔料製造工程において顔料の含水ケーキ中の水分を熔融状態の樹脂で置換したメルトブラッシング法が好適である。

【0112】前記結着樹脂としては、例えばポリスチレン、スチレン-アクリル酸アルキル共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリウレタン、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、ポリアミド、変成ロジン、パラフィン、ワックス類等が挙げられ、これらの中でも、定着性の点から、ポリエステルが好ましい。

【0113】トナーは、上記着色剤、結着樹脂のほか、必要に応じて、離型剤、粉碎性向上剤、帯電制御剤、磁性粉などを含有してもよい。

【0114】上記離型剤としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィンワックス、マイクロクリステリンワックス、パラフィンワックス等の脂肪族炭化水素系ワックス、カルナバワックス、モンタン酸エステルワックス等の脂肪酸ワックス等の公知の離型剤が挙げられる。上記粉碎性向上剤としては、トナーの生産性を向上させるためのものであり、脂肪族炭化水素モノマーと炭素数9以上の芳香族炭化水素モノマーとの共重合体である石油樹脂が好適である。脂肪族炭化水素モノマーの具体例としては、イソプレン、ピベリレン、2-メチル-1-ブテン、2-メチル-2-ブテンから選ばれる少なくとも1種類以上が挙げられ、芳香族炭化水素モノマーの具体例としては、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、インデン、イソプロベニルトルエンから選ばれる少なくとも1種類以上が挙げられる。

【0115】上記帯電制御剤としては、例えばクロム系アゾ顔料、鉄系アゾ顔料、アルミニウムアゾ顔料、サリチル酸金属錯体等が挙げられる。

【0116】上記磁性粉としては、例えばコバルト、

鉄、ニッケル等の強磁性金属、コバルト、鉄、ニッケル、アルミニウム、鉛、マグネシウム、亜鉛、マンガン等の金属の合金、酸化物等の公知の磁性体粉末が挙げられる。

【0117】なお、電子写真装置に用いる帯電装置の種類、現像方式、転写方式などにもよるが、感光体表面への放電生成物等の付着が被覆層のみでは防げない場合には、トナーは、上記脂肪酸塩含有微粒子のほか、感光体表面を意識的に若干磨耗させる目的で、感光体研磨効果のある金属酸化物、炭化ケイ素化合物、高分子化合物の微粉末を分散させた状態で含有することが好ましい。

【0118】上記金属酸化物の具体例としては、酸化チタン、酸化セリウム、二酸化珪素、チタン酸ストロンチウム、酸化バリウム、アルミナ等が挙げられ、炭化ケイ素化合物の具体例としては、シリコンカーバイトが挙げられ、高分子化合物の具体例としては、ポリスチレンビーズ、ポリメタクリル酸メチルビーズなどが挙げられる。

【0119】トナー中の上記金属酸化物、炭化ケイ素化合物、高分子化合物の微粉末の含有率は特に限定されるものではないが、0.01～5重量%であることが好ましく、0.05～3重量%であることがより好ましい。微粉末の含有率が0.01重量%未満になると、研磨効果が不十分になることがあり、逆に5重量%を超えるとフィルミングの原因となることがある。

【0120】なお、トナーは、上記脂肪酸塩含有微粒子や上記金属酸化物、炭化ケイ素化合物、高分子化合物の微粉末を上記着色剤、結着樹脂中に内包させたものであってもよいが、上記着色剤及び結着樹脂からなるトナー母体粒子に上記脂肪酸塩含有微粒子や上記金属酸化物、炭化ケイ素化合物、高分子化合物の微粉末を外添させたものであってもよい。

【0121】一方、キャリアは通常、鉄粉、フェライト、マグネタイト等や、熔融混練法又は重合法により樹脂中に磁性体を分散させた樹脂分散キャリアで構成される。ここで、樹脂分散キャリア中の樹脂の具体例としては、ポリエステル、ポリスチレン、ポリスチレン系共重合体、ポリカーボネートが挙げられる。

【0122】キャリアとしては、鉄粉、フェライト、マグネタイト等や樹脂分散キャリアの表面を樹脂で被覆した樹脂被覆キャリアが好ましい。キャリアが樹脂被覆キャリアで構成されると、トナーの小粒径化による帯電の立ち上がりや帯電分布の悪化、及び帯電量の低下からくる地汚れや濃度ムラを改善することができる。

【0123】キャリアを被覆する樹脂は、任意の樹脂から選択することができ、被覆樹脂の具体例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン、アクリル樹脂、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアルコール等のポリビニル系樹脂、スチレン-アクリル酸共重合体シリコーン樹脂、フッ素樹

脂、ポリエステル、ポリウレタン、ポリカーボネート、フェノール樹脂、アミノ樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられる。これらの樹脂は1種類単独で用いても良いし、2種類以上を併用して用いても良い。

【0124】上記現像剤は、例えば混練粉碎法、懸濁重合法や乳化重合法に代表される湿式製造法等の従来公知の製造方法により製造することができる。混練粉碎法の場合には、少なくとも着色剤、結着樹脂および脂肪酸塩含有微粒子を混合し、さらに必要に応じて帯電制御剤や磁性粉をヘンシェルミキサーで混合した後、パンバリーミキサーやエクストルーダー等の混練機で熔融混練し、混練物を圧延、冷却後、ハンマーミルでの粗粉碎、ジェットミルでの微粉碎を行い、風力分級機で分級してトナー母体粒子を作製し、これにヘンシェルミキサー等で外添剤を混合してトナーとすることができる。

【0125】以上、現像剤がトナー及びキャリアの二成分で構成される二成分系現像剤の場合について説明したが、本発明に用いる現像工程においては、現像剤がトナーのみからなる一成分系現像剤を用いてもよい。一成分系現像剤には、非磁性一成分現像剤と、磁性一成分現像剤があるが、非磁性一成分現像剤としては前記した二成分現像剤で使用されるトナーと同等のものが使用でき、結着樹脂と着色剤とを含むトナーを用いることができる。また、磁性一成分現像剤としては結着樹脂と磁性体および着色剤とを含むトナーを用いることができる。

【0126】また、現像剤のトナーとして脂肪酸塩含有微粒子を含むものが用いられる場合、現像と同時に最表面層への被覆層形成が行われる。即ち現像工程と被覆層形成工程が同時に行われることになる。

【0127】(転写工程) 本発明に用いる転写工程では、上記現像工程で可視化された像を被転写媒体に転写する。転写は、コロナ転写法、ローラ転写法、ベルト転写法等の静電転写法のほか、圧力転写法、粘着転写法等を用いて行うことができる。

【0128】(除去工程) 本発明に用いる除去工程は、感光体表面に形成された被覆層の少なくとも一部を除去するものであり、被覆層は通常、クリーニングブレード、ブラシ等を用いて感光体表面から除去する。これにより、被覆層に付着した放電生成物等が感光体表面から確実に除去され、画質への悪影響が十分に防止される。なお、現像位置で被覆層を形成し、被覆層の除去手段としてクリーニングブレードを用いる場合、被覆層の全部をクリーニングブレードで除去してしまうと、帯電工程において最表面層が露出された状態となるため最表面層に放電生成物等が付着してしまう。このため、この場合には、被覆層の一部(表面部分)のみを除去するようにする。これに対して、クリーニングブレードと帯電装置との間で被覆層を形成する場合には、クリーニングブレードで被覆層が除去されても最表面層上に新たに被覆層

が形成されるので、被覆層の一部のみに限らず、被覆層の全体を除去してもよい。

【0129】（電子写真装置）次に、本発明の画像形成方法を適用する電子写真装置について説明する。

【0130】図9は、本発明の画像形成方法を適用する電子写真装置の第1形態を示す概略断面図である。図9に示す電子写真装置は、電子写真装置本体と、これに着脱自在に設けられる電子写真プロセスカートリッジとを備えており、電子写真装置本体は、現像装置11、転写部材12、定着装置15及び取付けレール16により構成されている。更に、電子写真プロセスカートリッジ17は、ハウジング18内に、電子写真感光体7、コロナ放電方式の帯電装置8、露光装置10及びクリーニング装置13を一体に支持している。クリーニング装置13は、クリーニングブレード13aを有している。また電子写真プロセスカートリッジ17は取付けレール16に取付け可能となっている。

【0131】更に、電子写真装置は、帯電装置8とクリーニング装置13との間に被覆物質を供給する容器20を備えており、容器20は供給口20aを有し、供給口20aは、最表面層の幅と同じ長さ形成されている。また容器20の供給口20aには供給ローラ23が設けられている。そして、容器20には、上述した被覆物質が導入されるようになっている。

【0132】次に、この電子写真装置を用いた画像形成方法について説明する。

【0133】先ず電子写真感光体7を、その回転軸Cを中心として回転させる。すると、供給ローラ23が回転して容器20から感光体7の表面に被覆物質21が供給される。すると、感光体7の表面には、最表面層の幅全体にわたって被覆層22が形成されることとなる。そして、最表面層が被覆層22で覆われた状態で上述した帯電工程が行われる。

【0134】このとき、帯電に際して放電生成物等が生成されるが、この放電生成物等は、最表面層が被覆層22で被覆されていなければ、最表面層に存在する未反応の硫酸基などの官能基と反応し、これにトナーが付着してフィルミングを引き起こすものである。

【0135】しかし、本発明の画像形成方法では、最表面層が被覆層22で被覆されているため、放電生成物等は最表面層に付着することなく、被覆層22に付着する。従って、放電生成物等と硫酸基などの官能基との反応が抑制される。そして、被覆層22は、露光、現像、転写の各工程を終えた後にクリーニングブレード13aによって除去される。従って、放電生成物等が簡単に除去され、最表面層の表面に付着物は残らず、最表面層が常に新鮮な状態に保持される。よって、感光体7を繰り返し使用しても、フィルミングの発生が十分に防止され、画質欠陥の発生が十分に防止される。

【0136】更に、最表面層は、三次元架橋したケイ素

樹脂を含有し、大きい機械的強度を有しているため、クリーニングブレード13aが最表面層に接触したとしても、最表面層の磨耗は著しく低減される。従って、電子写真感光体7の寿命が十分に延長されることとなる。

【0137】また、現像工程において、上記脂肪酸塩含有微粒子を含むトナーを用いることが好ましい。この場合、被膜を均一に作れるという利点を得られる。

【0138】図10は、本発明の画像形成方法を適用する電子写真装置の第2形態を示す概略断面図である。図10に示すように、電子写真装置は、電子写真感光体7を備えており、電子写真感光体7の周囲には、電子写真感光体7の回転方向に沿って順次、帯電装置8、露光装置10、現像装置11、転写装置12、クリーニング装置13、除電装置14が配置されている。帯電装置8には、電源9により電位が与えられるようになっている。また、クリーニング装置13は、クリーニングブレード13aを有しており、クリーニングブレード13aは、電子写真感光体7の表面に接触するように配置されている。なお、15は定着装置、19は紙等の被転写媒体である。

【0139】この電子写真装置においても、第1形態に係る電子写真装置の場合と同様に画像を形成する。このため、感光体7を繰り返し使用しても、フィルミングの発生が十分に防止され、画質欠陥の発生が十分に防止される。更にクリーニングブレード13aが最表面層に接触したとしても、最表面層の磨耗は著しく低減されるため、電子写真感光体7の寿命が十分に延長される。

【0140】図11は、本発明の画像形成方法を適用する電子写真装置の第3形態を示す概略断面図である。図11に示す電子写真装置は、帯電装置として接触帯電装置8を用いる点で、図10に示す電子写真装置と相違する。この場合、接触帯電装置8は、帯電ローラーや帯電ブラシ等の帯電部材を有し、帯電部材は、電子写真感光体7の表面に接触している。帯電ローラーとしては、例えば導電性を付与したゴム状のBCRとよばれるロール部材などが用いられる。

【0141】この電子写真装置においても、第1形態の電子写真装置と同様に画像を形成する。このため、感光体7を繰り返し使用しても、フィルミングの発生が十分に防止され、画質欠陥の発生が十分に防止される。更にクリーニングブレード13aが最表面層に接触したとしても、最表面層の磨耗は著しく低減されるため、電子写真感光体7の寿命が十分に延長される。

【0142】また、接触帯電装置8を用いると、画像上の欠陥を十分に防止できるという利点のほかに、コロナ放電式等の非接触帯電方式の帯電装置を用いる場合と比較してオゾンが発生しにくいという利点も得られる。

【0143】更に、電子写真装置において接触帯電装置8を用いる場合、一般的には電流リークが多くなる傾向があるが、この電子写真装置によれば、上記のような接

触帯電装置を用いる場合でも電流リークの発生が少ない良好な特性が得られる。

【0144】なお、図10、図11に示す電子写真装置は、除電装置14を備えているが、本発明の電子写真装置は、必ずしも除電装置を備える必要はない。

【0145】また、図9～図11に示す電子写真装置は、被覆物質を供給するための容器20を備えているが、現像装置11によって被覆物質が供給される場合には容器20は必ずしも必要ではない。

【0146】上記電子写真装置としては、例えばライト10 レンズ系複写機、近赤外光もしくは可視光に発光するレーザービームプリンター、デジタル複写機、LEDプリンター、レーザーファクシミリなどが挙げられる。

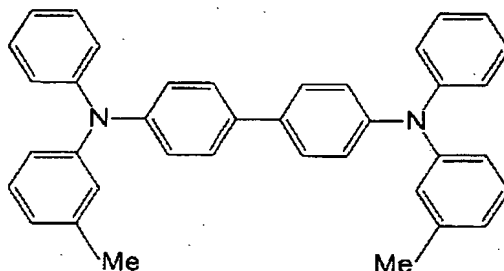
【0147】以下、本発明の内容を、実施例を用いて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

【0148】

【実施例】＜電子写真感光体の作製＞

（ベース感光体A）ホーニング処理を施した外径84mm、長さ343mmのアルミニウム基材を準備した。20

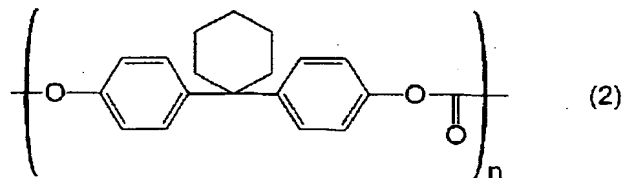
【0149】一方、ジルコニウム化合物（商品名：マツモト製薬社製オルガノチックスZC540）20重量部、シラン化合物（商品名：日本ユニカー社製A1100）2.5重量部、ポリビニルブチラール樹脂（商品名：積水化学社製エスレックBM-S）10重量部及び*



(1)

【0153】

【化2】



【0154】そして、この塗布液を浸漬コーティング法で上記電荷発生層上に塗布し、110℃で40分間加熱して膜厚20μmの電荷輸送層を得た。こうして得られ※

* ブタノール45重量部を攪拌混合し、下引き層形成用塗布液を得た。そして、この塗布液を、浸漬コーティング法を用いて上記アルミニウム基材上に塗布し、150℃において10分間加熱乾燥することにより膜厚1.0μmの下引層を得た。

【0150】次に、電荷発生材料として、CuKα線を用いたX線回折スペクトルにおいて、7.4°、16.6°、25.5°、28.3°のブラッグ角（2θ±0.2°）において強い回折ピークを持つクロロガリウムフタロシアニン1重量部を、ポリビニルブチラール（商品名：積水化学社製エスレックBM-S）1重量部および酢酸n-ブチル100重量部と混合し、その混合物を、ガラスビーズとともにペイントシェーカーで1時間分散処理し、電荷発生層形成用分散液を得た。この分散液を、浸漬コーティング法により上記下引き層の上に塗布し、これを100℃で10分間加熱乾燥して膜厚約0.15μmの電荷発生層を得た。

【0151】次に、下記構造式(1)で表される化合物を2重量部、下記構造式(2)で示される高分子化合物（粘度平均分子量39,000）3重量部をクロロベンゼン20重量部に溶解させて電荷輸送層形成用塗布液を得た。

【0152】

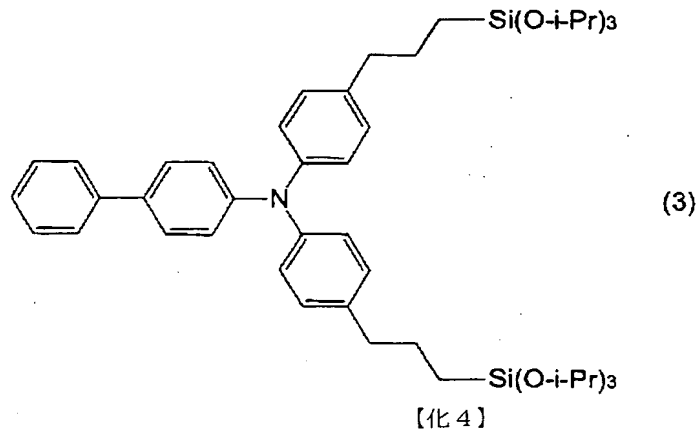
【化1】

※た感光体を「ベース感光体A」とした。

【0155】（感光体-1）下記化合物(3)、化合物(4)をそれぞれ2重量部と、テトラメトキシシラン0.05重量部を、イソプロピルアルコール5重量部、テトラヒドロフラン3重量部、蒸留水0.3重量部に溶解させ、これにイオン交換樹脂（アンバーリスト15E）0.05重量部を加え、室温で攪拌することにより24時間加水分解を行った。

【0156】

【化3】



【0157】



【0158】得られた液体から、イオン交換樹脂を濾過分離し、得られた濾液2重量部に対し、アルミニウムトリシアセチルアセトナート0.04重量部、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシトルエン0.02重量部を加え、得られた液体を表面保護層形成用塗布液Aとした。

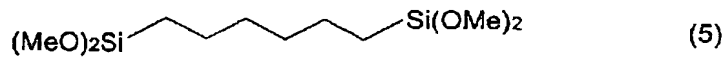
【0159】この表面保護層形成用塗布液Aを浸漬コーティング法により上記ベース感光体Aの上に塗布し、室温で30分間風乾した後、150℃で1時間加熱処理し*

*で硬化した。こうして膜厚約3μmの表面保護層を形成し、これを感光体-1とした。

【0160】(感光体-2~4)感光体-1の表面保護層の作製に際して、化合物(4)の代わりに下記化合物(5)~(7)をそれぞれ用いて表面保護層を形成した
20 以外は感光体-1の場合と全く同様にして感光体-2~4を作製した。

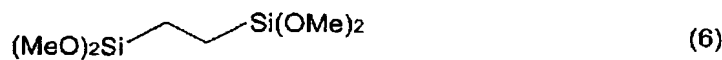
【0161】

【化5】



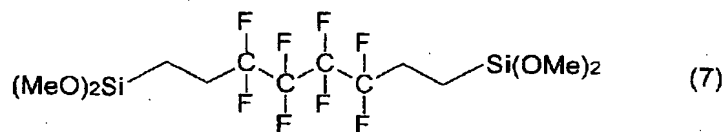
【0162】

【化6】



【0163】

【化7】

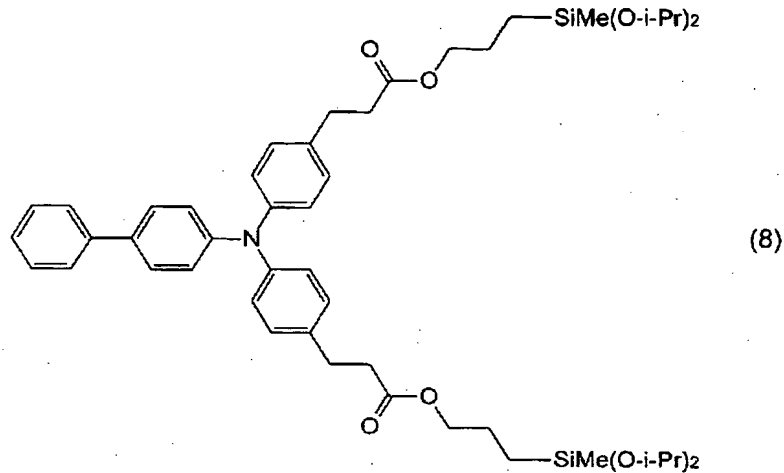


【0164】(感光体-5)感光体-1の表面保護層の作製に際して、化合物(3)の代わりに下記化合物(8)を用いて表面保護層を形成した以外は感光体-1※

※の場合と全く同様にして感光体-5を作製した。

【0165】

【化8】



【0166】(感光体-6~8)感光体-5における表面保護層の作製に際して、化合物(4)の代わりに上記化合物(5)~(7)を用いて表面保護層を形成した以外は感光体-5の場合と全く同様にして感光体-6~8を作製した。

【0167】<現像剤の作製>

(現像剤-1)テレフタル酸/2, 2-ビス(4-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン/シクロヘキサジメタノール=50/30/20(重量%比)の共重合により得られた線状ポリエステル共重合体(ポリエステルA、重量平均分子量35000)77重量部と、マゼンタフラッシング顔料13重量部と、イソプレン/ビペリレン/イソプロベニルトルエン=1.5/1.5/97(重量%比)の共重合により得られた石油樹脂5重量部の混合物をエクストルーダー混練機により熔融混練し、その後、圧延して冷却し、ハンマーミルで粗粉碎し、ジェットミルで微粉碎、風力分級機で分級し、体積平均粒

20

30

40

50

3を製造した。

【0170】(現像剤-4~6)現像剤-1~3のそれぞれについて、ステアリン酸亜鉛微粒子0.03重量部を5重量部に変えた以外は現像剤-1~3と同様の方法で現像剤-4~6を製造した。

【0171】(現像剤-7~9)現像剤-1~3のそれぞれについて、ステアリン酸亜鉛微粒子0.03重量部を(ポリエステルA)/ステアリン酸亜鉛=90/10重量%の割合で混練製造した体積平均粒径100nmの微粒子0.1重量部に変えた以外は現像剤-1~3と同様の方法により現像剤-7~9を製造した。

【0172】(現像剤-10~12)現像剤-1~3のそれぞれについて、トナー母体粒子100重量部に対して、ステアリン酸亜鉛微粒子0.03gと、酸化チタン1.0重量部と、疎水性シリカ0.3重量部に更に体積平均粒径650nmの酸化セリウム0.5重量部を加える以外は現像剤-1~3と同様の方法により現像剤-10~12を製造した。

【0173】(現像剤-13~15)現像剤-1~3のそれぞれについて、ステアリン酸亜鉛微粒子0.03重量部を使用しない以外は現像剤-1~3と同様の方法により現像剤-13~15を製造した。

【0174】(実施例1~6)実施例1~6のそれぞれにおいて、上記感光体1~6のそれぞれを接触帯電方式のカラープリンター(商品名:富士ゼロックス社製Docuprint C625PS)の感光体として装着した。また、実施例1~6では全て現像剤-1~3と標準の黒トナー(Docuprint C625PSに付属しているトナー)を用い、感光体の表面に被覆層が形成されるようにした。そして、このプリンターを用いてA3サイズ1万枚のプリントテストを行い、1万枚プリント後のプリント画質を評価した。結果を表1に示す。なお、表1において、「○」は画質良好、「×」は付着による画質劣化が生じたことを意味するものである。

【0175】

【表1】

	画質	磨耗量(μm)
実施例1	○	0
実施例2	○	0
実施例3	○	0
実施例4	○	0
実施例5	○	0
実施例6	○	0
実施例7	○	0
実施例8	○	0
実施例9	○	0
比較例1	×	3
比較例2	×	0

【0176】更に、プリントテスト前後の感光体膜厚（下引き層、電荷発生層、電荷輸送層、保護層を全て含めた膜厚）を渦電流膜厚計で測定し、感光体の磨耗量を評価した。結果を表1に示す。

【0177】（実施例7）実施例1において現像剤-1～3を用いる代わりに、現像剤-4～6を用いる以外は実施例1と同様にしてプリント画質を評価すると共に、感光体の磨耗量を評価した。結果を表1に示す。

【0178】（実施例8）実施例1において現像剤-1～3を用いる代わりに、現像剤-7～9を用いる以外は実施例1と同様にしてプリント画質を評価すると共に、感光体の磨耗量を評価した。結果を表1に示す。

【0179】（実施例9）実施例1において現像剤-1～3を用いる代わりに、現像剤-10～12を用いる以外は実施例1と同様にしてプリント画質を評価すると共に、感光体の磨耗量を評価した。結果を表1に示す。

【0180】（比較例1）実施例1において感光体-1を用いる代わりに、ベース感光体Aを用いる以外は実施例1と同様にしてプリント画質を評価すると共に、感光体の磨耗量を評価した。結果を表1に示す。

【0181】（比較例2）実施例1において現像剤-1～3を用いる代わりに、現像剤-13～15を用いる以外は実施例1と同様にしてプリント画質を評価すると共に、感光体の磨耗量を評価した。結果を表1に示す。なお、本比較例では現像剤-13～15にステアリン酸亜鉛は含まれておらず、感光体の表面に被覆層は形成されなかった。

【0182】表1から明らかなように、実施例1～9によれば、長期使用後もフィルミングが未発生で、画質に悪影響を与えず良好であった。

【0183】これに対し、比較例1によれば、感光体の磨耗量が大きいと、長期使用後の画質が劣化した。

【0184】また、比較例2によれば、磨耗は小さかったものの、長期使用後にフィルミングが多発し、画質劣下が起った。

【0185】

【発明の効果】以上説明したように本発明の画像形成方*50

*法によれば、帯電に際して生成する放電生成物等と最表面層の水酸基などの官能基との反応が抑制されるため、画質欠陥の発生を十分に防止することができる。また、クリーニングブレード等が最表面層に接触しても、最表面層が三次元架橋したケイ素樹脂を含有し、大きい機械的強度を有するため、最表面層の磨耗を著しく低減することが可能となり、感光体の寿命を十分に延長することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、機能分離積層構造の電子写真感光体の第1例を示す断面図である。

【図2】図2は、機能分離積層構造の電子写真感光体の第2例を示す断面図である。

【図3】図3は、機能分離積層構造の電子写真感光体の第3例を示す断面図である。

【図4】図4は、機能分離積層構造の電子写真感光体の第4例を示す断面図である。

【図5】図5は、単層構造の電子写真感光体の第1例を示す断面図である。

【図6】図6は、単層構造の電子写真感光体の第2例を示す断面図である。

【図7】図7は、単層構造の電子写真感光体の第3例を示す断面図である。

【図8】図8は、単層構造の電子写真感光体の第4例を示す断面図である。

【図9】図9は、本発明の画像形成方法を適用する電子写真装置の第1形態を示す概略断面図である。

【図10】図10は、本発明の画像形成方法を適用する電子写真装置の第2形態を示す概略断面図である。

【図11】図11は、本発明の画像形成方法を適用する電子写真装置の第3形態を示す概略断面図である。

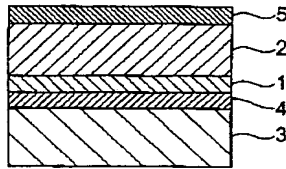
【符号の説明】

1…電荷発生層、2…電荷輸送層、3…導電性基材、4…下引き層、5…保護層、6…電荷発生機能と電荷輸送機能を含む感光層、7…電子写真感光体、8…帯電装置、9…電源、10…露光装置、11…現像装置、12…転写装置、13…クリーニング装置、14…除電器、

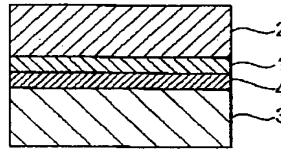
15…定着装置、16…取付けレール、17…電子写真
プロセスカートリッジ、19…被転写媒体、20…容 *

*器、20a…供給口、21…被覆物質、22…被覆層。

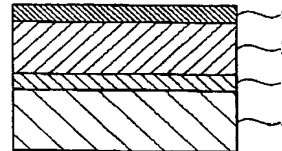
【図1】



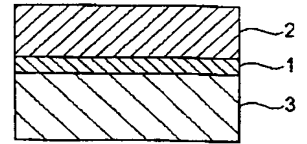
【図2】



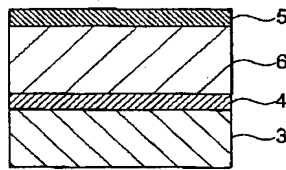
【図3】



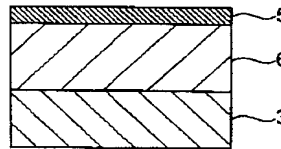
【図4】



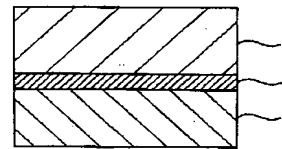
【図5】



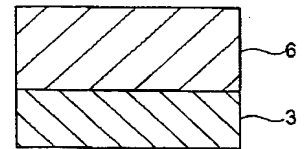
【図6】



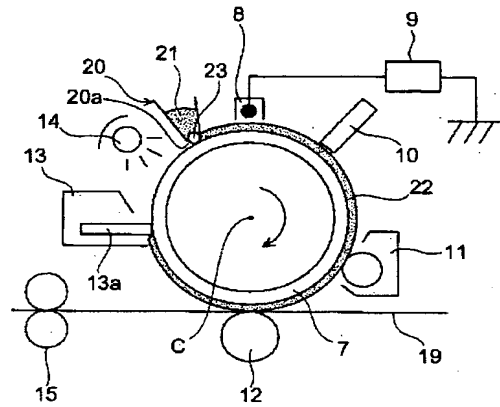
【図7】



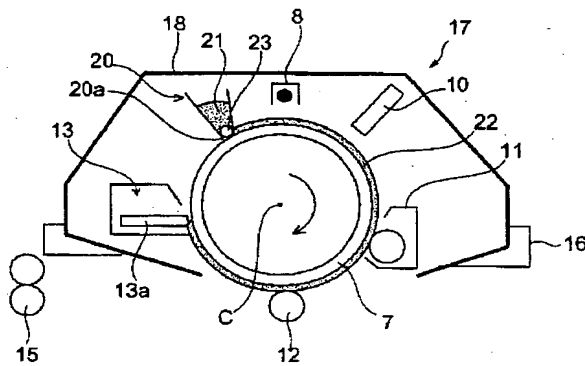
【図8】



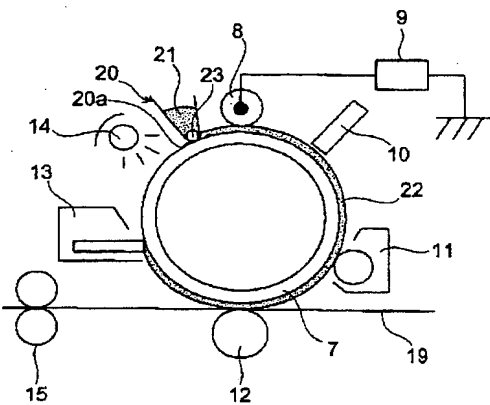
【図10】



【図9】



【図11】



フロントページの続き

(72)発明者 穂積 正彦

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ
ックス株式会社内

(72)発明者 額田 克己

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ
ックス株式会社内

Fターム(参考) 2H068 AA03 AA13 BB33 BB49 BB57
2H077 AD06 EA03 EA13 EA14 GA03
2H200 FA09 GA16 GA17 GA44 GB11
HA03 HA28 HB12

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.